

Analog sind in Tab. 6 die kritischen Potentiale der sich aus CH_3Br und CH_3Cl ergebenden Ionensorten zusammengestellt. Um über das Auftreten von HX^+ bzw. X^+ Aufschluß zu gewinnen, wurden durch Messungen an HBr - bzw. HCl -Gas auch die kritischen Potentialwerte von HBr^+ und Br^+ bzw. HCl^+ und Cl^+ gemessen. Die gefundenen Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den

Ionen- sorte	CH_3Br	CH_3Cl	Wahrscheinlicher Prozeß
CH_3X^+	$10,8 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,1$	$\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{CH}_3\text{X}^+$
CH_2X^+	$12,9 \pm 0,1$	$13,3 \pm 0,1$	$\text{CH}_2\text{X}^+ + \text{H}$
CHX^+	$13,5 \pm 0,2$	$13,2 \pm 0,6$	$\text{CHX}^+ + \text{H}_2$
	$22,4 \pm 1,0$	$21,0 \pm 1,0$	$\text{CHX}^+ + 2\text{H}$
CX^+	$17,5 \pm 0,5$	$18,6 \pm 0,5$	$\text{CX}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$
CH_3^+	$13,0 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,1$	$\text{CH}_3^+ + \text{X}$
CH_2^+	$15,7 \pm 0,5$	$15,5 \pm 0,5$	$\text{CH}_2^+ + \text{HX}$
	$22,0 \pm 1,0$	$21,8 \pm 1,0$	$\text{CH}_2^+ + \text{H} + \text{X}$
HX^+	$11,6 \pm 0,2$	$12,6 \pm 0,3$	$\text{HX} \rightarrow \text{HX}^+$
X^+	$15,8 \pm 0,3$	—	$\text{HX} \rightarrow \text{X}^+ + \text{H}$

Tab. 6. Kritische Potentiale für Ionisation und Dissoziation von CH_3Br und CH_3Cl in eV.

spektroskopisch bekannten Werten überein. Gleichzeitig wurde das Intensitätsverhältnis von HBr^+/Br^+ bzw. HCl^+/Cl^+ bei 90 eV Elektronenenergie zu 2,5 bzw. 6,2 bestimmt. Durch die Übereinstimmung der beim HX -Gas gefundenen kritischen Potentiale von HX^+ mit den entsprechenden Werten in Tab. 5 und 6 wird bestätigt, daß HBr bzw. HCl bereits vor einer möglichen Stoßionisation in molekularer Form vorliegt.

Diskussion

Die hier durchgeführten Messungen zeigen, daß sich CH_2Br_2 und CH_2Cl_2 bzw. CH_3Br und CH_3Cl bei Elektronenstoß ähnlich verhalten. Der Größe der Moleküle entsprechend ist die absolute Ionenintensität jeweils bei den aus Br - bzw. Cl -Derivaten entstehenden Ionensorten größer. Neben dem ionisierten Ausgangsmolekül treten bei allen Molekülararten besonders die Ionensorten mit großer Intensität auf, die sich aus dem Ausgangsmolekül durch Abspaltung von jeweils einem Br - bzw. Cl -Atom ergeben. Allgemein ist die Wahrscheinlichkeit zur Abspaltung eines Halogenatoms größer als die zur Abspaltung eines H -Atoms. Aus den Messungen der kritischen Potentiale ergibt sich, daß die kritischen Werte gleicher Ionensorten im allgemeinen bei den Cl -enthaltenden Ionen um 0,3 bis 1,5 eV höher liegen. Ferner lassen sich aus den gemessenen Appearance-Potentialen eine Reihe von Dissoziationsenergien abschätzen, sofern die Ionisierungspotentiale der ionisierten Bruchstücke bekannt sind. So ergibt sich z. B. mit dem bekannten Wert von $\text{IP}(\text{CH}_3^+) = 10,0$ eV für die Dissoziationsenergie von $\text{CH}_3 \dots \text{Br}$ bzw. $\text{CH}_3 \dots \text{Cl}$ der Wert von 3,0 eV bzw. 3,9 eV.

Dem bisherigen Direktor des Physikalischen Staatssinstitutes Hamburg, Herrn Prof. Dr. Fleischmann, danke ich für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. Neuert danke ich für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Über Diacetylen in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. 9a, 350—354 [1954]; eingegangen am 12. Februar 1954)

Untersuchungen in der positiven Säule einer Glimmentladung mit Diacetylendampf führen zu folgenden Befunden:

1. Das der Absorption in UV entsprechende Emissionsspektrum tritt *nicht* auf.
2. Im Sichtbaren erscheint ein sehr intensives Bandenspektrum 4673—6500 Å, dessen erste Schwingungsanalyse angegeben wird. Die Schwingungen sind in guter Übereinstimmung mit den Schwingungen des Grundzustandes von Diacetylen (nach Infrarot- und Raman-Untersuchungen). Der angeregte Zustand ist unbekannt. Die diesem Übergang entsprechende Absorption konnte nicht gefunden werden.

Das Spektrum wurde bereits früher³ bei einigen aromatischen Verbindungen sowie bei Äthylen und Acetylen beobachtet und damals als C_2H_x gedeutet. Nach den jetzigen Befunden muß es sich bei diesen Substanzen um ein Polymerisationsprodukt von C_2H -Bruchstücken handeln.

Mit einer früher beschriebenen Entladungsröhre¹ wird das Leuchten des Diacetylens $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ bei Elektronenstoßanregung in der posi-

ven Säule untersucht. In der Absorption ist ein Spektrum bei 2970—2650 Å mit scharfen, engen Banden beobachtet worden², das Schwingungsdiffe-

¹ H. Schüler, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950].

² Sho-Chow Woo u. T. C. Chu, J. Chem. Phys. 5, 786 [1937].



renzen von $\sim 690\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Das diesem Übergang entsprechende Emissionsspektrum ist nicht gefunden worden; es tritt auch in Fluoreszenz nicht auf, wenn man in dem genannten Absorptionsgebiet einstrahlt.

Im Sichtbaren wird dagegen ein sehr intensives Bandenspektrum festgestellt, das zwischen 4673 \AA und 6500 \AA liegt mit seiner Hauptintensität im Grünen.

Dieses Spektrum ist von den Verfassern schon früher³ beobachtet und als T-Spektrum bezeichnet worden. Es tritt — allerdings mit wesentlich geringerer Intensität — bei einer Reihe von aromatischen Verbindungen auf. Mit größerer Intensität wurde dieses Spektrum in einer Acetylen-Entladung (C_2H_2) festgestellt. Aus diesen Beobachtungen wurde damals der Schluß gezogen, daß der Träger des Spektrums das größte, all diesen Substanzen gemeinsame Bruchstück, das C_2H_x , sei.

Weitere Hinweise für die Trägerbestimmung wurden durch Versuche erhalten, bei denen während des Brennens einer Acetylen-Entladung gleichzeitig die Absorption untersucht wurde. Dabei zeigten sich die Absorptionsbanden des Diacetylen bei 2970 bis 2650 \AA . Da diese Absorption bei abgeschalteter Entladung wieder verschwand, war damit der Beweis erbracht, daß in der Acetylenentladung eine Dimerisation zu Diacetylen stattfindet.

Aus diesem Grunde wurde Diacetylen selbst in die Entladung gebracht. Dabei stellte sich heraus, daß hier das Spektrum noch etwa 8-mal heller ist als bei Acetylen. Die Absorption durch die Diacetylen-Entladung läßt im UV nur die bekannten Diacetylen-Banden erkennen und keine neue Absorption (z. B. kein Triacetylen bei $2985 - 2460\text{ \AA}$).

Die große Intensität des Emissionsspektrums bei der Diacetylen-Entladung gestattete es, mit dem 3-Prismen-Spektrographen von Zeiß-Försterling und einer Kamera $f=85\text{ cm}$ Aufnahmen zu machen. Dadurch war die Möglichkeit einer ersten Schwingungsanalyse des Spektrums gegeben. Einige Rotationen sind in den Bandenköpfen zu erkennen.

In Tab. 1 sind die Meßergebnisse wiedergegeben. Die Banden A—C₃ sind mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ gemessen, Y, Z sowie D₁—F mit Fehlern von $\pm 10\text{ cm}^{-1}$. Hier sind nur die Hauptbanden angegeben, um eine erste Orientierung über die auf-

tretenden Schwingungen zu erhalten. Die für diese Aufnahmen benutzten Platten sind nur bis 6500 \AA sensibilisiert. Es ist anzunehmen, daß das Spektrum sich mit abfallender Intensität noch weiter

Bandenbezeichnung	$\lambda\text{ [Å]}$	$\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$
Y	4673	21 394
Z	4856/57	20 585
A	5068,55	19 725
B ₁	5302,7	18 853
B ₂	5329,5	18 757
C ₁	5591,0	17 881
C ₂	5626,6	17 768
C ₃	5696,50	17 550
D ₁	5876	17 014
D ₂	5915	16 902
D ₃	5940	16 830
D ₄	5996	16 673
E ₁	6030	16 579
E ₂	6235	16 034
E ₃	6280	15 919
E ₄	6304	15 859
E ₅	6360	15 719
E ₆	6402	15 616
E ₇	6430	15 548
F	6500/06	15 366/380

Tab. 1. Meßergebnisse.

in das Rote erstreckt. Abb. 1a zeigt die Photometerkurve der 4 stärksten Bandengruppen nach einer Aufnahme mit geringerer Dispersion (Kamera $f=27\text{ cm}$), um einen Überblick über die Struktur des Spektrums zu vermitteln. In Abb. 1b ist die Bande A mit großer Dispersion wiedergegeben, um ihre feinere Struktur erkennen zu lassen. Abb. 2 zeigt das Strukturschema der Hauptbanden, in dem die Wiederholung einzelner Bandengruppen angedeutet ist. Tab. 2 gibt den Aufbau des Spektrums aus den 3 hauptsächlich auftretenden Differenzen wieder. Aus der letzten Spalte ersieht man die Wiederholung der gesamten Gruppen. Hieraus ergibt sich die Bande A als (0,0)-Bande. Die vorgelegerten Banden Y und Z, die intensitätsmäßig stark abfallen, sind demnach als Übergänge zu Schwingungszuständen des angeregten Zustandes anzusehen, wofür auch die dort auftretenden kleineren Schwingungsdifferenzen sprechen (s. Tab. 1 und Abb. 2).

Tab. 3 zeigt die auffallende Übereinstimmung der genannten 3 Differenzen mit den neuesten Ergebnissen von Vallence Jones⁴. Außer

³ H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. 7a, 285 [1952]; s. a. H. Schüler, Mém. Soc. Roy. Sci. Liège, 4. Sér. XIII, 231 [1953].

⁴ A. Vallence Jones, Proc. Roy. Soc. 211, 285 [1952].

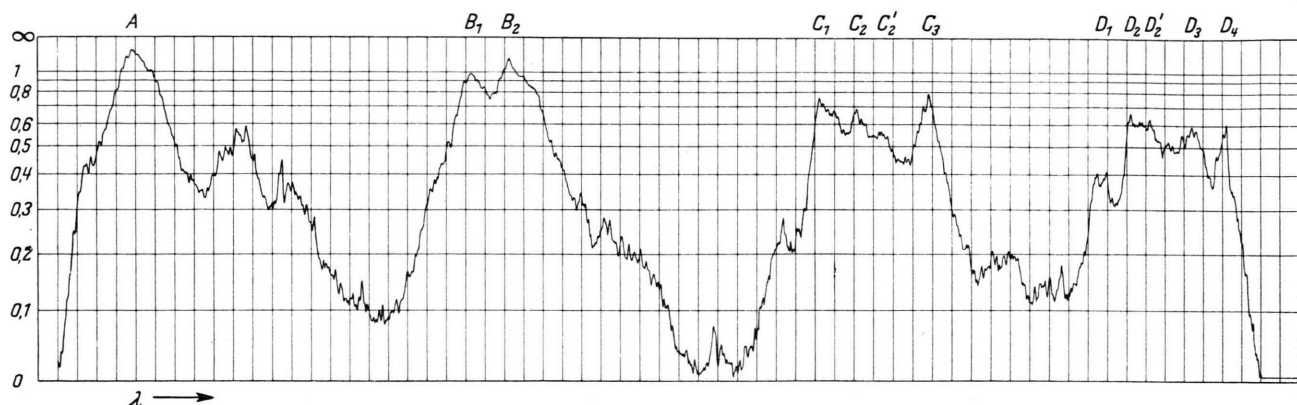


Abb. 1a.

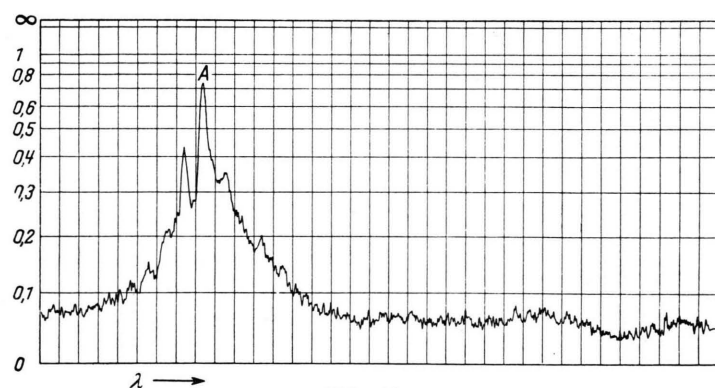


Abb. 1b.

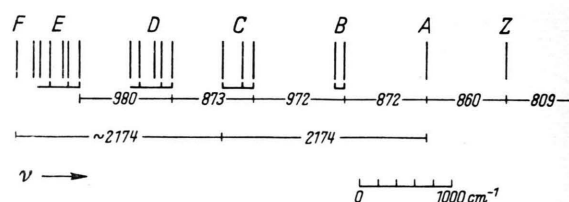


Abb. 2.

Banden- be- zeich- nung	Δ_1 872 cm ⁻¹	Δ_2 968 cm ⁻¹	Δ_3 2184 cm ⁻¹	
A	0	0	0	
B ₁	1	0	0	Δ_1
B ₂	0	1	0	Δ_2
C ₁	1	1	0	$\Delta_1 + \Delta_2$
C ₂ /C ₂ '	0	2	0	$2\Delta_2$
C ₃	0	0	1	Δ_3
D ₁	2	1	0	$\Delta_1 + \Delta_2$
D ₂ /D ₂ '	1	2	0	$\Delta_1 + 2\Delta_2$
D ₃	1	0	1	$\Delta_1 + \Delta_3$
D ₄	0	1	1	$\Delta_2 + \Delta_3$
E ₁	2	2	0	$\Delta_1 + \Delta_2$
E ₂ /E ₂ '	1	3	0	$\Delta_1 + 2\Delta_2$
E ₃	1	1	1	$\Delta_1 + \Delta_3$
E ₄ /E ₄ '	0	2	1	$\Delta_2 + \Delta_3$
F	0	0	2	$2\Delta_3$

Tab. 2. Aufbau des Spektrums.

Jones	T-Spekt.	Abweichungen	Bemerkungen
$\nu_2 = 2184 \text{ cm}^{-1}$	2175 cm ⁻¹	- 9 cm ⁻¹	Fundamental
	2160 "	- 24 "	Aus Kombinationen
	2177 "	- 7 "	
$\nu_3 = 874 \text{ cm}^{-1}$	872 cm ⁻¹	- 2 cm ⁻¹	Fundamental
	878 "	+ 4 "	Aus Kombinationen
	863 "	- 11 "	
	877 "	+ 3 "	
	866 "	- 8 "	
$\nu_1 = 482 \text{ cm}^{-1}$			
$2\nu_1 = 964 \text{ cm}^{-1}$	968 cm ⁻¹	+ 4 cm ⁻¹	Fundamental
	971 "	+ 7 "	Aus Kombinationen
	954 "	- 10 "	
	965 "	+ 1 "	

Tab. 3.

den schon früher⁵ gemessenen Werten von ν_2 und ν_7 legt Vallence Jones neu den Wert von 874 cm⁻¹ als Hauptschwingung ν_3 fest. Hierbei ist zu bemer-

ken, daß die unsymmetrische Schwingung ν_7 im Emissionsspektrum stets 2-fach auftritt. Innerhalb der erwähnten Fehlergrenzen und im Hinblick dar-

⁵ B. Timm u. R. Mecke, Z. Phys. **94**, 1 [1935]; P. Gänswein u. R. Mecke, Z. Phys. **99**, 189 [1936];

E. Bartholomé u. J. Karweil, Z. phys. Chem. B **35**, 442 [1937].

auf, daß im Emissionsspektrum lediglich die Kanten der Banden und nicht die Null-Linien gemessen wurden, zeigt sich eine auffallend gute Übereinstimmung mit den Grundschwingungen des Diacetylen-Moleküls.

Wenn diese Übereinstimmung nicht zufällig ist, handelt es sich demnach um ein Diacetylen-Spektrum, entsprechend einem Übergang in den Grundzustand. Der hierbei beteiligte angeregte Zustand ist bisher unbekannt; es ist den Verfassern auch nicht gelungen, die diesem Übergang entsprechende Absorption zu finden, obwohl Versuche mit einem Absorptionsweg von 16 m durch Mehrfachreflexion und Dampfdrucken des Diacetylen von 200 mm Hg durchgeführt wurden. Es könnte sich demnach nur um einen angeregten Zustand großer Lebensdauer handeln, wogegen allerdings die ungewöhnlich große Intensität des Leuchtens spricht. Es sind Phosphoreszenz-Versuche an Diacetylen in fester Lösung in Aussicht genommen.

Auf jeden Fall ist der Beweis erbracht, daß im Träger dieses Spektrums eine $C\equiv C$ -Schwingung und eine $C-C$ -Schwingung (entsprechend ν_2 und ν_3 des Diacetylen) vorhanden sind. Es existieren also sicher mindestens 4 C-Atome mit $C\equiv C$ - und $C-C$ -Bindungen.

Zur Klärung der Frage nach der Anzahl der beteiligten H-Atome wurden Versuche mit C_2D_2 , sowie mit einer Mischung von C_2H_2 , C_2HD und C_2D_2 in der Glimmentladung durchgeführt*. C_2D_2 zeigt ein entsprechendes Spektrum, das deutlich Isotopenverschiebung aufweist. Da bei der Mischung außerdem ein weiteres, drittes Spektrum auftritt, entsprechend einer HD-Konfiguration, müssen im Träger zwei H-Atome vorhanden sein. Abb. 3 zeigt die Photometerkurve einer Aufnahme der Mischung. An der wiedergegebenen Bande C_3 ist die Isotopenverschiebung deutlich zu erkennen. Die photometrierten 3 Banden sind mit den entsprechenden Wasserstoff-Konfigurationen bezeichnet.

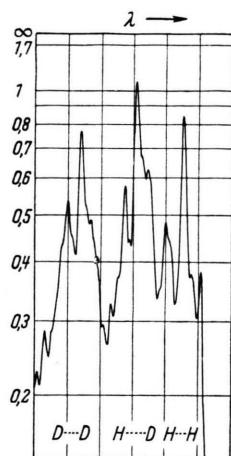


Abb. 3.

In Tab. 4 sieht man die Änderung der beobachteten Schwingungen durch die Einführung der Wasserstoffisotopen. Wie man auch nach der Schwingungsanalyse erwarten sollte, ist die Isotopenverschiebung bei der A-Bande (0,0-Bande) am geringsten.

Bande	Lage bei der H . . . H- Kon- figuration	Lage bei der H . . . D- Kon- figuration	Lage bei der D . . . D- Kon- figuration
A	5068,55 Å ~ 19 725 cm ⁻¹	5066,05 Å ~ 19 734 cm ⁻¹	5062,05 Å ~ 19 749 cm ⁻¹
B ₁	5302,70 Å ~ 18 853 cm ⁻¹	5292,50 Å ~ 18 889 cm ⁻¹	5284,40 Å ~ 18 925 cm ⁻¹
B ₂	5329,50 Å ~ 18 757 cm ⁻¹	5323,00 Å ~ 18 781 cm ⁻¹	5316,00 Å ~ 18 806 cm ⁻¹
C ₃	5696,50 Å ~ 17 550 cm ⁻¹	5677,40 Å ~ 17 609 cm ⁻¹	5655,40 Å ~ 17 677 cm ⁻¹
$\Delta_1 (A - B_1)$	872 cm ⁻¹	845 cm ⁻¹	821 cm ⁻¹
$\Delta_2 (A - B_2)$	968 cm ⁻¹	953 cm ⁻¹	943 cm ⁻¹
$\Delta_3 (A - C_3)$	2175 cm ⁻¹	2125 cm ⁻¹	2072 cm ⁻¹

Tab. 4. Änderung der beobachteten Schwingungen durch die Einführung der Wasserstoffisotopen.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich zusammenfassend, daß der Träger des Emissionsspektrums 2 H-Atome und mindestens 4 C-Atome mit Dreifach- und Einfachbindungen enthalten muß. Wenn es ein Triacetylen-Spektrum wäre, so müßte man ebenfalls einen unbekannten angeregten Zustand annehmen (der bekannte, erste angeregte Zustand liegt bei 2985 Å). Es ist bisher auch kein höheres Polymeres bekannt, dessen Absorption so weit im Sichtbaren liegen sollte.

Wegen der guten Übereinstimmung mit den Diacetylen-Schwingungen ist bisher die Annahme, daß es ein Diacetylen-Spektrum sei, am naheliegendsten. Der frühere Deutungsvorschlag, der Träger sei C_3H_x , muß also nach der Richtung hin erweitert werden, daß zunächst von den für x diskutierten Werten 1, 2 oder 3 der Wert 1 gewählt werden muß, daß aber nicht C_2H selbst das Emissionsspektrum aussendet, sondern das Dimerisationsprodukt $(C_2H)_2$. Man darf also bei der Suche nach dem Träger nicht nur die gemeinsamen Bruchstücke betrachten, sondern muß auch damit rechnen, daß diese Bruchstücke polymerisieren können. Dimerisations- und Polymerisationsprodukte können sich dann durch Spektren bemerkbar machen, wenn diese neuen Verbindungen bei der Temperatur der Entladungsröhre noch hinreichend hohe Dampfdrucke besitzen. Schwer verdampfbare, neugebildete Substan-

* Leider war es nicht möglich, Versuche mit deuteriertem Diacetylen durchzuführen.

zen werden sich hingegen an den Wänden der Röhre niederschlagen und sich so der Beobachtung entziehen.
















Regt man nun strömenden Diacetylen-Dampf mit Elektronenstoß in der Glimmentladung an, so beschlagen sich die Wände des Entladungsraumes sehr schnell mit einer schwarz-braunen Schicht, die offensichtlich aus höheren Polymeren des Diacetylens (Cupren?) besteht. Hierfür spricht auch die folgende Beobachtung: Das Emissionsspektrum erscheint beim Diacetylen besonders scharf und sauber, wenn man die beobachtete positive Säule mit fester Kohlensäure kühlt. Entfernt man nun nach der Aufnahme die Kohlensäure, so explodiert regelmäßig dieser Wandbelag, wenn die Röhre bei der langsamen Erwärmung eine bestimmte Temperatur überschreitet. Diese Explosion findet statt, obwohl die Entladung abgeschaltet ist, und obwohl die Röhre dabei evakuiert ist, also ohne Sauerstoff-Anwesenheit. Außer einer Druckzunahme wird nach der Explosion eine starke Belegung mit fein verteiltem Kohlenstaub beobachtet. Dieses Verhalten ist für höhere Polymere des Diacetylens durchaus zu erwarten, da mit zunehmender Kettenlänge die Verbindungen explosiver werden. Dieser dunkle Belag der Röhrenwände tritt auch bei allen anderen Substanzen unter den Entladungsbedingungen auf, unter denen bei ihnen das „Diacetylen-Spektrum“ beobachtet wird.

Die Entladungsbedingungen, unter denen man bei gewissen aromatischen Verbindungen das Spektrum beobachtet und damit wohl mit der Möglichkeit einer Diacetylenbildung in der Entladung rechnen muß, sind folgende: als Trägergas muß Helium verwendet werden, und man muß einen solch geringen Dampfdruck der Untersuchungssubstanz benutzen, daß das Leuchten des Heliums noch dominiert. Die Moleküle werden mit Elektronen relativ hoher Geschwindigkeit angeregt. Die Anregungsenergie ist so hoch, daß neben diesem Spektrum die bekannten Spektren der Bruchstücke C_2 , CH und H_2 auftreten. Das ist ein Zeichen dafür, daß den Molekülen ziemlich hohe Energie zugeführt werden muß, wenn man das Spektrum beobachten will. Schon die etwas kleineren Energien, die durch die Benutzung von Neon oder Argon als Trägergas gegeben sind, lassen bei diesen Substanzen das Spektrum nicht mehr erscheinen.

Dagegen wird bei Acetylen das Spektrum auch bei diesen kleineren Anregungsenergien beobachtet.

Auch hier treten daneben die Spektren von C_2 , CH und H_2 auf.

Beim Diacetylen kann neben dem sehr intensiven Leuchten des Spektrums nur sehr wenig CH , kein C_2 und nur letzte Spuren von H_2 festgestellt werden. Das Trägergas wird unter diesen Bedingungen beim Diacetylen überhaupt nicht mehr angeregt.

	Substanz	He	Ne	Ar	Bemerkungen	
A	Benzol		+	—	—	zuerst beobachtet
	Toluol		+	—	—	
	Benzo-nitril		+	—	—	
	Diphenyl		+	—	—	
	Diphenylmethan		+	—	—	
	Dibenzyl		+	—	—	
	Styrol		+	—	—	
Shilben		+	—	—		
B	Chlorbenzol		+	—	—	sehr schwach
	Anilin		?	—	—	fraglich, ob überhaupt vorhanden
	Phenol		—	—	—	
C	Naphthalin		+	—	—	stärker als bei Benzol, sehr rein, sehr wenig H2
	Anthracen		?	—	—	fraglich, ob überhaupt vorhanden
	Pyridin		+	—	—	
D	Äthylen	$H_2C=CH_2$	+	—	—	
	Butadien	$H_2C=CH-CH=CH_2$	+	—	—	
	n-Hexan	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	—	—	—	viel H2
E	Phenylacetylen		+	+	+	sehr stark
	Acetylen	$HC\equiv CH$	+	+	+	bisher stärkstes Spektrum

Tab. 5.

In bezug auf die Möglichkeit einer Diacetylen-Bildung bei aromatischen Substanzen, nachgewiesen durch die Beobachtung des Spektrums, muß bemerkt werden, daß das Spektrum nur bei gewissen Substanzen festgestellt wird (s. Tab. 5)*; z. B. Benzol und Naphthalin zeigen das Spektrum deutlich, während bei Anthracen keine Anzeichen dieser Emission festgestellt werden konnten. Auch die Anwesenheit von Chlor, NH_2 oder OH im Molekül bewirkt eine starke Herabsetzung der Intensität des Spektrums und damit wohl eine Behinderung der möglichen Diacetylenbildung. Diese Differenzierung im Auftreten und in der Intensität des Spektrums muß bei den aromatischen Verbindungen auf molekulare Eigenschaften zurückgeführt werden.

* Die Tab. 5 ist der früheren Arbeit³ entnommen, ehe die Diacetylen-Untersuchungen durchgeführt werden.